

PCT/JP 03/13777

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

28.10.03

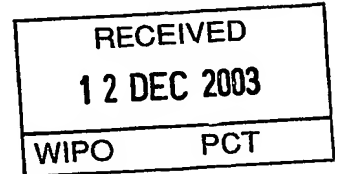
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 0 月 2 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 6 0 2 4 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 6 0 2 4 2]

出 願 人 本 田 技 研 工 業 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

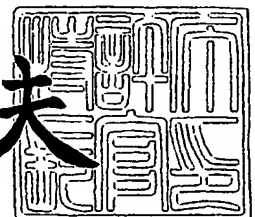


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 1 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



Best Available Copy

出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 3 - 3 0 9 8 5 5 5

【書類名】 特許願
【整理番号】 PSF70681HT
【提出日】 平成15年10月21日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 8/02
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内
 【氏名】 新海 洋
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内
 【氏名】 七海 昌昭
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内
 【氏名】 満田 直樹
【特許出願人】
 【識別番号】 000005326
 【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100077805
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 佐藤 辰彦
【選任した代理人】
 【識別番号】 100077665
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 千葉 剛宏
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2002-313741
 【出願日】 平成14年10月29日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 015174
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9711295

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

触媒層を備える 1 対の電極と、両電極の該触媒層により挟持された固体高分子電解質膜とを備え、

該触媒層は、該固体高分子電解質膜の外周縁よりも内周側に位置し、

該固体高分子電解質膜の少なくとも一方の面が、該触媒層と、該触媒層の外周側に全周に亘って設けられ該固体高分子電解質膜に接着して該固体高分子電解質膜を支持する接着性支持層とにより被覆されている膜－電極構造体であって、

該触媒層と該接着性支持層とを被覆する多孔質からなる拡散層を備え、

該接着性支持層は該拡散層に浸透して、該拡散層と一体化していることを特徴とする膜－電極構造体。

【請求項 2】

前記接着性支持層は接着剤からなり、該接着剤は前記多孔質からなる拡散層が該接着性支持層を被覆する領域で、該拡散層の空孔部に対する充填率が 30～100%となる範囲で該拡散層に浸透していることを特徴とする請求項 1 記載の膜－電極構造体。

【請求項 3】

前記一方の触媒層の外周縁は、前記固体高分子電解質膜を挟んで、少なくとも一部分が他方の触媒層の外周縁と相異なる部分に位置していることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の膜－電極構造体。

【請求項 4】

前記一方の触媒層の外周縁は、前記固体高分子電解質膜を挟んで、他方の触媒層の外周縁よりも内周側に位置していることを特徴とする請求項 3 記載の膜－電極構造体。

【書類名】明細書

【発明の名称】膜一電極構造体

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体高分子型燃料電池に用いられる膜一電極構造体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

石油資源が枯渇化する一方、化石燃料の消費による地球温暖化等の環境問題が深刻化している。そこで、二酸化炭素の発生を伴わないクリーンな電動機用電力源として燃料電池が注目され、広範に開発されている。また、一部では前記燃料電池が実用化され始めている。前記燃料電池を自動車等に搭載する場合には、高電圧と大電流とが得やすいことから、高分子電解質膜を用いる固体高分子型燃料電池が好適に用いられる。

【0003】

前記固体高分子型燃料電池に用いる膜一電極構造体として、従来、図5に示すものが知られている（例えば特許文献1参照）。

【0004】

図5に示す膜一電極構造体12は、高分子電解質膜2と、高分子電解質膜2を挟持する1対の触媒層3、4と、両触媒層3、4の上に積層された1対の多孔質からなる拡散層（以下、多孔質拡散層と略記することがある）5、6とからなる。膜一電極構造体12では、触媒層3、4と、多孔質拡散層5、6とが、高分子電解質膜2と同一の大きさに形成されており、各層3、4、5、6の外周縁が高分子電解質膜2の外周縁に一致するように積層されている。

【0005】

膜一電極構造体12では、多孔質拡散層5を介して触媒層3に水素、メタノール等の還元性ガスを導入すると、触媒層3で生成するプロトンが高分子電解質膜2を介して、前記酸素極側の触媒層4に移動する。触媒層4では、多孔質拡散層6を介して空気、酸素等の酸化性ガスが導入されており、前記プロトンが酸素及び電子と反応して水を生成する。従って、両触媒層3、4を導線を介して接続することにより、膜一電極構造体12を燃料電池として用いることができる。

【0006】

ところが、図5に示すように、触媒層3、4と、多孔質拡散層5、6との外周縁が高分子電解質膜2の外周縁に一致するように積層されていると、各多孔質拡散層5、6に供給されたガスが高分子電解質膜2の外周縁から反対側に回り込み、互いに混合するとの問題がある。また、触媒層3、4の外周縁同士的位置が近いために、両触媒層3、4が電氣的に短絡する虞があるという問題もある。

【0007】

前記問題を解決するために、図6に示すように、高分子電解質膜2を触媒層3、4、多孔質拡散層5、6よりも大きく形成し、触媒層3、4、多孔質拡散層5、6の外周縁が高分子電解質膜2の外周縁よりも内周側に位置するようにして積層した膜一電極構造体13が提案されている（例えば特許文献2参照）。

【0008】

前記構成の膜一電極構造体13によれば、各多孔質拡散層5、6に供給されたガスを、高分子電解質膜2の触媒層3、4、多孔質拡散層5、6の外周縁から外方に張り出した部分により遮蔽して、その混合を防止することができる。また、高分子電解質膜2の前記張り出した部分により、両触媒層3、4の電氣的短絡を防止することができる。

【0009】

しかし、膜一電極構造体13を用いる燃料電池において、出力を向上するために高分子電解質膜2の膜厚を薄くすると、高分子電解質膜2の機械的強度が低下し、触媒層3、4、多孔質拡散層5、6の外周縁から張り出した部分が破損しやすくなる。そこで、本出願人により、図7に示すように、一方の触媒層4の外周側全周に亘って高分子電解質膜2に

接着して該高分子電解質膜 2 を支持する接着性支持層 9 を設け、触媒層 4 と、接着性支持層 9 とにより高分子電解質膜 2 の一方の面を被覆するようにした膜一電極構造体 14 が提案されている（特許文献 3 参照）。

【0010】

膜一電極構造体 14 では、接着性支持層 9 により、触媒層 3, 4 と、多孔質拡散層 5, 6 との外周縁から外方に張り出して延在する高分子電解質膜 2 が保護され、破損を防止することが期待される。また、膜一電極構造体 14 では、多孔質拡散層 6 により触媒層 4 と接着性支持層 9 とを被覆しているので、接着性支持層 9 が多孔質拡散層 6 により補強され、さらに効果的に前記高分子電解質膜 2 を保護することができると期待される。

【0011】

しかしながら、複数の膜一電極構造体 14 を相互に積層して燃料電池を構成すると、積層方向に過剰な面圧が掛かったときに、多孔質拡散層 6 が塑性変形したり、損傷を受けることがあるという不都合がある。

【特許文献 1】 米国特許第 5 176 966 号明細書

【特許文献 2】 特開 2000-223136 号公報

【特許文献 3】 特開 2003-68323 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、かかる不都合を解消して、多孔質からなる拡散層の塑性変形や損傷を抑制することができる膜一電極構造体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

かかる目的を達成するために、本発明の膜一電極構造体は、触媒層を備える 1 対の電極と、両電極の該触媒層により挟持された固体高分子電解質膜とを備え、該触媒層は、該固体高分子電解質膜の外周縁よりも内周側に位置し、該固体高分子電解質膜の少なくとも一方の面が、該触媒層と、該触媒層の外周側に全周に亘って設けられ該固体高分子電解質膜に接着して該固体高分子電解質膜を支持する接着性支持層とにより被覆されている膜一電極構造体であって、該触媒層と該接着性支持層とを被覆する多孔質からなる拡散層を備え、該接着性支持層は該拡散層に浸透して、該拡散層と一体化していることを特徴とする。

【0014】

本発明の膜一電極構造体では、前記固体高分子電解質膜の少なくとも一方の面に設けられた前記接着性支持層が、該接着性支持層を被覆する拡散層と一体化されている。従って、前記拡散層の強度が向上され、複数の前記膜一電極構造体を相互に積層して燃料電池を構成したときに、該拡散層の塑性変形や損傷を防止することができる。

【0015】

本発明の膜一電極構造体において、前記接着性支持層は接着剤からなり、該接着剤は前記多孔質からなる拡散層が該接着性支持層を被覆する領域で、該拡散層の空孔部に対する充填率が 30～100% となる範囲で該拡散層に浸透していることが好ましい。

【0016】

前記接着剤は、前記拡散層の空孔部に対する充填率が 30% 未満では、十分な強度を得ることができず、該拡散層の塑性変形や損傷を防止することができない。また、前記拡散層の空孔部に対する前記接着剤の充填率が 100% であるときには、前記領域の空孔部の全てに前記接着剤が充填されていることになるので、100% を超える充填率を規定することは意味が無い。

【0017】

前記接着性支持層は、例えば前記接着剤を前記拡散層上にスクリーン印刷することにより形成することができ、該拡散層の空孔部に対する該接着剤の充填率は該スクリーン印刷の条件を変えることにより調整することができる。前記スクリーン印刷において変更可能な条件としては、スクリーンについてはその材質、メッシュの線径、目開き、スキージに

についてはその角度、硬度、印圧、走査速度等を挙げることができる。

【0018】

尚、本発明の膜一電極構造体では、前記接着性支持層は、前記固体高分子電解質膜の一方の面にのみ設けられていてもよく、両面に設けられていてもよい。

【0019】

前記構成を備える膜一電極構造体は、前記1対の触媒層の外周縁が、前記固体高分子電解質膜を挟んで相互に一致するように位置していると、燃料電池を形成したときに、該固体高分子電解質膜は表裏両面の同一位置に該触媒層による応力が集中することになる。この結果、前記固体高分子電解質膜は、前記1対の触媒層の外周縁に挟まれる部分で破損する虞が大きくなる。

【0020】

そこで、本発明の膜一電極構造体は、前記一方の触媒層の外周縁は、前記固体高分子電解質膜を挟んで、少なくとも一部分が他方の触媒層の外周縁と相異なる部分に位置していることを特徴とする。前記構成によれば、前記固体高分子電解質膜の表裏両面で、前記触媒層の外周縁による応力を分散し、該固体高分子電解質膜の破損を防止することができる。

【0021】

前記応力を分散するために、前記一方の触媒層の外周縁は、前記固体高分子電解質膜を挟んで、他方の触媒層の外周縁よりも内周側に位置していることが好ましい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

次に、添付の図面を参照しながら本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。図1は本実施形態の膜一電極構造体の一構成例を示す説明的断面図であり、図2は本実施形態の膜一電極構造体の他の構成例を示す説明的断面図であり、図3は多孔質からなる拡散層の耐圧強度の測定に用いる膜一電極構造体の構成を示す説明的断面図、図4は多孔質からなる拡散層の耐圧強度の指標として荷重に対する塑性変形量を示すグラフである。

【0023】

図1に示すように、本実施形態の膜一電極構造体1aは、固体高分子電解質膜2と、固体高分子電解質膜2を挟持する1対の触媒層3、4と、両触媒層3、4の上に積層された1対の多孔質拡散層5、6とを備えている。膜一電極構造体1aでは、触媒層3と多孔質拡散層5とにより電極7が形成されており、触媒層4と多孔質拡散層6とにより電極8が形成されている。

【0024】

前記固体高分子電解質膜2は触媒層3、4よりも大きく形成されており、触媒層3、4は固体高分子電解質膜2の外周縁よりも、内周側に位置するように積層されている。そして、固体高分子電解質膜2の一方の面は、触媒層4と、固体高分子電解質膜2に接着されて固体高分子電解質膜2を支持する接着性支持層9とにより被覆されている。接着性支持層9は、触媒層4の外周側に全周に亘って設けられており、触媒層4と接着性支持層9とは、多孔質拡散層6により被覆されている。また、固体高分子電解質膜2の他方の面は、触媒層3の外周側から外方に延在する部分が露出されている。

【0025】

接着性支持層9は、接着剤により構成されている。前記接着剤は、多孔質拡散層6が接着性支持層9を被覆する領域で多孔質拡散層6に浸透して接着剤浸透層10を形成している。

【0026】

接着剤浸透層10では、多孔質拡散層6の空孔部に対する充填率が30～100%となる範囲で、前記接着剤が多孔質拡散層6に浸透している。この結果、接着性支持層9と多孔質拡散層6とが、接着剤浸透層10を介して一体化されている。

【0027】

また、膜一電極構造体1aでは、触媒層3は触媒層4よりも大きく形成されており、触

媒層 4 の外周縁は、固体高分子電解質膜 2 を挟んで、触媒層 3 の外周縁よりも内周側に位置している。しかし、図 2 に示す膜-電極構造体 1 b のように、触媒層 4 が触媒層 3 よりも大きく形成されていて、触媒層 3 の外周縁が、固体高分子電解質膜 2 を挟んで、触媒層 4 の外周縁よりも内周側に位置するようにしてもよい。

【0028】

前記固体高分子電解質膜 2 は、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（例えば、デュポン社製ナフィオン（商品名）、スルホン化ポリアリーレン化合物等の高分子電解質）からなり、例えば 50 μm の乾燥膜厚を備えている。

【0029】

前記触媒層 3, 4 は、触媒粒子とイオン導伝性バインダーとからなる。前記触媒粒子としては、例えば、カーボンブラック（ファーンズブラック）に白金粒子を、白金：カーボン粒子 = 1 : 1（重量比）となるように担持させたものを用いる。また、イオン導伝性バインダーとしては、前記高分子電解質が用いられる。

【0030】

前記多孔質拡散層 5, 6 は、カーボンペーパーと、該カーボンペーパー上に形成された図示しない下地層とからなる。前記下地層は、例えば、カーボンブラックと、ポリテトラフルオロエチレン粒子との 4 : 6（重量比）の混合物であり、該下地層上に触媒層 3, 4 が形成される。

【0031】

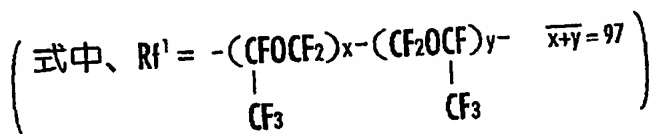
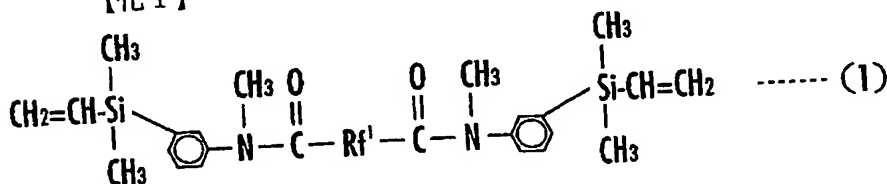
前記接着性支持層 9 を形成し、多孔質拡散層 6 に浸透する接着剤は、燃料電池運転中の高温、高湿の環境下に曝されても、前記固体高分子電解質膜に対して強固に接着することができ、剥離することがないことから、分子構造中にフッ素原子を有する接着剤であることが好ましい。このような接着剤として、例えば、ポリシロキサン化合物と、少なくとも 2 個のアルケニル基を備える分子とを含み、前記アルケニル基が前記ポリシロキサン化合物と架橋することにより硬化するものを挙げることができる。

【0032】

前記接着剤として、具体的には、次式 (1) で示されるポリマー（粘度 4.4 Pa·s、平均分子量 16500、ビニル基量 0.012 モル/100 g）100 重量部、オルガノハイドロジェンポリシロキサン（鐘淵化学工業株式会社製、商品名：CR-100）5 重量部、可塑剤（出光石油化学株式会社製、商品名：PAO-5010）8 重量部、ヒュームドシリカ（日本シリカ工業株式会社製）12 重量部、オルガノシラン（信越化学工業株式会社製、商品名：KBM-303）3 重量部を攪拌し、脱泡したものに、反応触媒として、ビス（1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン）白金触媒を白金が次式 (1) で示されるポリマーのビニル基量にモル数に対して 5×10^{-4} 当量となるように添加したものを挙げることができる。

【0033】

【化 1】



尚、接着剤は前述のものに限定されることなく、固体高分子電解質膜との接着性と、含浸による多孔質拡散層 6 の補強効果とが得られるものであれば、固体高分子電解質膜と

同一の材料等、どのようなものであってもよい。

【 0 0 3 4 】

図 1, 2 では、触媒層 4 の外周縁と接着性支持層 9 の内周縁とが密着して形成されているが、接着性支持層 9 は触媒層 4 の外周側に全周に亘って形成されていればよく、触媒層 4 の外周縁と接着性支持層 9 の内周縁との間に間隙が設けられていてもよい。また、図 1, 2 では、接着性支持層 9 が設けられている面と反対側の面では、触媒層 3 の上に同一の大きさの多孔質拡散層 5 が積層されているが、多孔質拡散層 5 は触媒層 3 より大きく、例えば固体高分子電解質膜 2 と同一の大きさを備えていてもよい。

【 0 0 3 5 】

さらに、図 1, 2 では、固体高分子電解質膜 2 の一方の面のみが、触媒層 4 と接着性支持層 9 とにより被覆されているが、他方の面についても触媒層 3 の外周側に全周に亘って接着性支持層 9 を形成し、触媒層 3 と接着性支持層 9 とにより被覆するようにしてもよい。この場合、接着性支持層 9 は、触媒層 3 の外周縁から外方に延在する固体高分子電解質膜 2 の少なくとも一部を被覆していればよく、全体を被覆する必要はない。

【0036】

膜一電極構造体 1 a、1 bでは、電極 7 を燃料極（アノード）として多孔質拡散層 5 を介して触媒層 3 に水素、メタノール等の還元性ガスを導入する一方、電極 8 を酸素極（カソード）として多孔質拡散層 6 を介して触媒層 4 に空気、酸素等の酸化性ガスを導入する。このようにすると、燃料極（電極 7）側では、触媒層 3 に含まれる触媒の作用により、前記還元性ガスからプロトン及び電子が生成し、前記プロトンは固体高分子電解質膜 2 を介して、前記酸素極（電極 8）側の触媒層 4 に移動する。そして、前記プロトンは、触媒層 4 に含まれる触媒の作用により、触媒層 4 に導入される前記酸化性ガス及び電子と反応して水を生成する。従って、前記燃料極と酸素極とを導線を介して接続することにより、前記燃料極で生成した電子を前記酸素極に送る回路が形成され、電流を取り出すことができ、膜一電極構造体 1 a、1 b を燃料電池として用いることができる。

【0037】

次に、本発明の実施例と比較例とを示す。

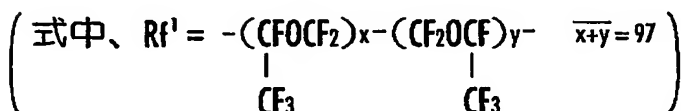
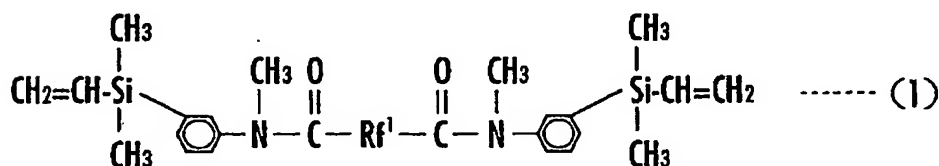
【实施例 1】

【0038】

本実施例では、まず、次式（１）で示されるポリマー（粘度４．４Ｐａ・ｓ、平均分子量１６５００、ビニル基量０．０１２モル／１００ｇ）１００重量部、オルガノハイドロジェンポリシロキサン（鐘淵化学工業株式会社製、商品名：ＣＲ－１００）５重量部、可塑剤（出光石油化学株式会社製、商品名：ＰＡＯ－５０１０）８重量部、ヒュームドシリカ（日本シリカ工業株式会社製）１２重量部、オルガノシラン（信越化学工業株式会社製、商品名：ＫＢＭ－３０３）３重量部を攪拌し、脱泡したものに、反応触媒として、ビス（１，３－ジビニル－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン）白金触媒のキシレン溶液（ 8.3×10^{-5} モル／ μ ｌ）を、白金が式（１）で示されるポリマーのビニル基量のモル数に対して 5×10^{-4} 当量となるように添加して、接着剤を調製した。

【0039】

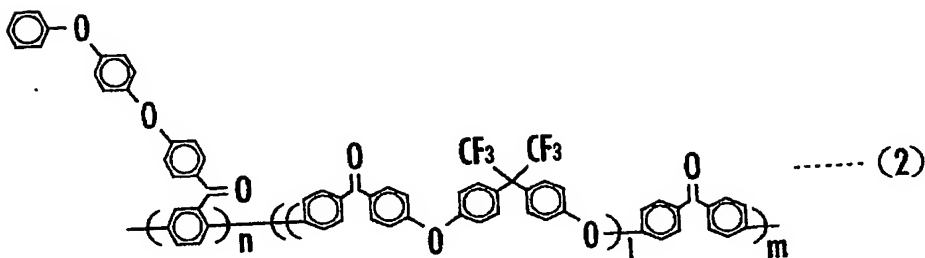
【化2】



次に、次式(2)で示されるポリアリーレン化合物に濃硫酸を加え、スルホン化ポリアリーレン化合物を調製した。

【0040】

【化3】



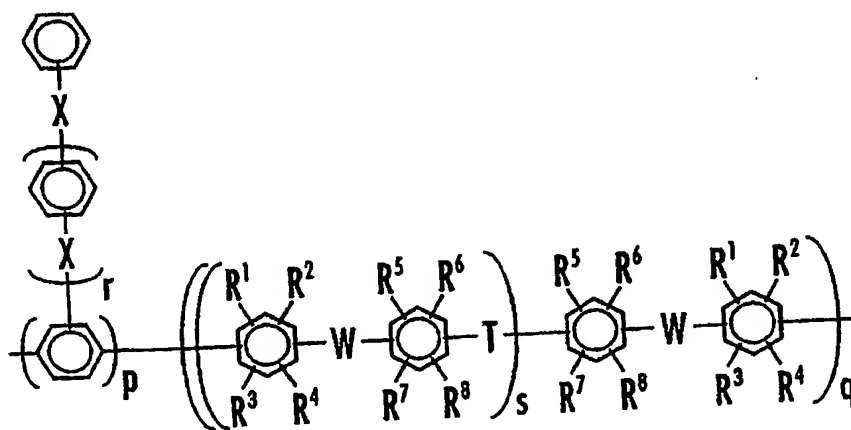
式(2)において、 $n:m=0.5 \sim 100:99.5 \sim 0$ であり、 l は1以上の整数である。

【0041】

尚、本明細書では、「スルホン化ポリアリーレン化合物」とは、次式の構成を備えるポリマーのスルホン化物を意味する。

【0042】

【化4】



(式中、 $-X-$ は単結合、 $-O-$ または $-CO-$ であり、 $-W-$ は $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-(CF_2)_x-$ (ここで x は1~10の整数である) または $-C(CF_3)_2-$ であり、 $-T-$ は $-(CH_2)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-O-$ または $-S-$ であり、 $R^1 \sim R^8$ はフッ素原子、水素原子、アルキル基、アリール基またはアリル基であって互いに同一でも異なってもよく、 p は0.5~100であり、 q は99.5~0であり、 r は0~10の整数であり、 s は1~100の整数である。)

式(2)で示されるポリアリーレン化合物は、次のようにして調製した。

【0043】

まず、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン(ビスフェノールAF) 67.3重量部、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン 53.5重量部、炭酸カリウム 34.6重量部を、N, N-ジメチルアセトアミドと

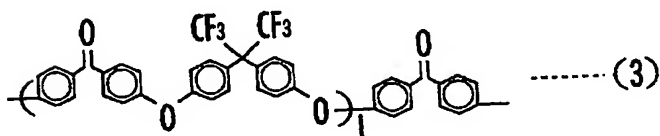
トルエンとの混合溶媒中、窒素雰囲気下で加熱し、攪拌しながら130℃で反応させた。反応により生成する水をトルエンと共沸させて系外に除去しながら、水の生成が殆ど認められなくなるまで反応させた後、反応温度を徐々に150℃まで上げてトルエンを除去した。150℃で10時間反応を続けた後、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン3.3重量部を加え、さらに5時間反応した。

【0044】

得られた反応液を冷却後、副生した無機化合物の沈殿物を濾過して除去し、濾液をメタノール中に投入した。沈殿した生成物を濾別、回収して乾燥後、テトラヒドロフランに溶解した。これをメタノールで再沈殿し、次式(3)で示されるオリゴマーを得た(収率93%)。式(3)中、1の平均値は18.9であった。

【0045】

【化5】



次に、式(3)で示されるオリゴマー28.4重量部、2, 5-ジクロロ-4'- (4-フェノキシ) フェノキシベンゾフェノン29.2重量部、ビス(トリフェニルホスフィン) ニッケルジクロリド1.37重量部、ヨウ化ナトリウム1.36重量部、トリフェニルホスフィン7.34重量部、亜鉛末11.0重量部をフラスコに取り、乾燥窒素置換した。次に、N-メチル-2-ピロリドンを加え、80℃に加熱して攪拌下に4時間重合を行った。重合溶液をテトラヒドロフランで希釈し、塩酸/メタノールで凝固させ回収した。回収物に対してメタノール洗浄を繰り返し、テトラヒドロフランに溶解した。これをメタノールで再沈殿して精製し、濾集したポリマーを真空乾燥して、式(2)で示されるポリアリーレン化合物を得た(収率96%)。

【0046】

次に、次式(2)で示されるポリアリーレン化合物のスルホン化は、該ポリアリーレン化合物に96%硫酸を加え、窒素気流下に24時間攪拌することにより行った。得られた溶液を大量のイオン交換水中に注ぎ入れてポリマーを沈殿させ、洗浄水のpHが5になるまでポリマーの洗浄をくり返した後、乾燥して、イオン交換容量2.0 meq/gのスルホン化ポリアリーレン化合物を得た(収率96%)。

【0047】

次に、前記スルホン化ポリアリーレン化合物をN-メチルピロリドンに溶解して高分子電解質溶液を調製し、該高分子電解質溶液からキャスト法により成膜して、オープンにて80℃で乾燥することにより、乾燥膜厚50μmの固体高分子電解質膜2を調製した。

【0048】

次に、カーボンブラック(ファースブラック)に白金粒子を、カーボンブラック:白金=1:1の重量比で担持させて触媒粒子を調製した。次に、前記触媒粒子をイオン導伝性高分子バインダー溶液としてのパーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物(例えば、デュポン社製ナフィオン(商品名))溶液に、触媒粒子:イオン導伝性高分子バインダー=1:1の重量比で均一に分散させることにより、触媒ペーストを調製した。

【0049】

次に、カーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン(PTFE)粒子とを4:6の重量比で混合して得られた混合物をエチレングリコールに均一に分散させたスラリーを、カーボンペーパーの片面に塗布、乾燥させて下地層を形成し、該カーボンペーパーと下地層とからなる多孔質拡散層5、6を形成した。尚、多孔質拡散層5は固体高分子電解質膜2の外周縁の内周側に納まる大きさとし、多孔質拡散層6は固体高分子電解質膜2と同一の大きさとした。

【0050】

次に、多孔質拡散層 5 の下地層上に全面に亘って、スクリーン印刷により前記触媒ペーストを白金量が 0.5 mg/cm^2 となるように塗布し、 60°C で 10 分間加熱した後、減圧下に 120°C で 30 分間加熱して、乾燥させることにより触媒層 3 を形成した。

【0051】

次に、多孔質拡散層 6 の触媒層 4 の外周側となる部分の全周に亘って、スクリーン印刷機（マイクロテック社製、商品名：MT-750T）により前記接着剤を塗布し、接着性支持層 9 を形成した。このとき、前記スクリーン印刷機において、ステンレス（SUS304）製で線径 $30 \mu\text{m}$ 、目開き 250 メッシュ/インチのスクリーンを用い、多孔質拡散層 6 が接着性支持層 9 を被覆する領域に、多孔質拡散層 6 の空孔部に対する充填率が 40% となるようにして前記接着剤を浸透せしめ、接着剤浸透層 10 を形成した。

【0052】

次に、多孔質拡散層 6 に形成された接着性支持層 9 の内周側に、スクリーン印刷により前記触媒ペーストを白金量が 0.5 mg/cm^2 となるように塗布し、 60°C で 10 分間加熱した後、減圧下に 120°C で 30 分間加熱して、乾燥させることにより触媒層 4 を形成した。触媒層 4 は、触媒層 3 の外周縁の内周側に納まる大きさとした。

【0053】

次に、固体高分子電解質膜 2 を触媒層 3、4 で挟持し、 140°C 、 2.5 MPa で 15 分間のホットプレスを行うことにより一体化し、図 1 示の膜-電極構造体 1a を製造した。

【0054】

次に、多孔質拡散層 6 の耐圧強度を測定するために、図 3 に示す膜-電極構造体 11 を製造した。膜-電極構造体 11 は、次の点を除いて、膜-電極構造体 1 と全く同一の構成を備えている。

- (1) 触媒層 3、4 が同一の大きさを備え固体高分子電解質膜 2 を挟んで外周縁が一致するように積層されている点。
- (2) 多孔質拡散層 5 が触媒層 3 の外周縁から外方に延在されている点。
- (3) 固体高分子電解質膜 2 と多孔質拡散層 6 とが接着性支持層 9 の外周縁から外方に延在されている点。
- (4) 触媒層 4 と接着性支持層 9 との間に間隙 9a が設けられている点。

【0055】

次に、膜-電極構造体 11 を、 23°C 、相対湿度 30% の環境下に 12 時間放置した後、接着性支持層 9 と接着剤浸透層 10 とが設けられている部分に $0 \sim 800 \text{ N/cm}^2$ の荷重を加えた後、該荷重を解放し、該荷重に対する該部分の多孔質拡散層 6 の塑性変形量を測定して、多孔質拡散層 6 の耐圧強度の指標とした。結果を図 4 に示す。

【実施例 2】

【0056】

本実施例では、実施例 1 で用いたものと同一のスクリーン印刷機において、ポリエステル製で線径 $45 \mu\text{m}$ 、目開き 150 メッシュ/インチのスクリーンを用い、多孔質拡散層 6 が接着性支持層 9 を被覆する領域に、多孔質拡散層 6 の空孔部に対する充填率が 60% となるようにして前記接着剤を浸透せしめて、接着剤浸透層 10 を形成した以外は、実施例 1 と全く同一にして図 1 に示す膜-電極構造体 1a と、図 3 に示す膜-電極構造体 11 とを製造し、実施例 1 と全く同一にして多孔質拡散層 6 の耐圧強度を調べた。結果を図 4 に示す。

【実施例 3】

【0057】

本実施例では、実施例 1 で用いたものと同一のスクリーン印刷機において、ポリエステル製で線径 $55 \mu\text{m}$ 、目開き 100 メッシュ/インチのスクリーンを用い、多孔質拡散層 6 が接着性支持層 9 を被覆する領域に、多孔質拡散層 6 の空孔部に対する充填率が 70% となるようにして前記接着剤を浸透せしめて、接着剤浸透層 10 を形成した以外は、実施

例 1 と全く同一にして図 1 に示す膜-電極構造体 1 a と、図 3 に示す膜-電極構造体 1 1 とを製造し、実施例 1 と全く同一にして多孔質拡散層 6 の耐圧強度を調べた。結果を図 4 に示す。

【0058】

〔比較例 1〕

本比較例では、実施例 1 で用いたものと同じのスクリーン印刷機において、ステンレス (SUS304) 製で線径 $23\mu\text{m}$ 、目開き 400 メッシュ/インチのスクリーンを用い、多孔質拡散層 6 が接着性支持層 9 を被覆する領域の空孔部に前記接着剤が実質的に充填されないようにして、接着剤浸透層 10 を形成しなかった以外は、実施例 1 と全く同一にして図 1 に示す膜-電極構造体 1 a と、図 3 に示す膜-電極構造体 1 1 とを製造し、実施例 1 と全く同一にして多孔質拡散層 6 の耐圧強度を調べた。結果を図 4 に示す。

【0059】

図 4 から、接着剤浸透層 10 を備える膜-電極構造体 1 1 (実施例 1 ~ 3) によれば、接着剤浸透層 10 を備えていない膜-電極構造体 1 1 (比較例 1) に比較して、荷重に対する塑性変形量が小さく耐圧強度に優れており、多孔質拡散層 6 の塑性変形や損傷を抑制することができることが明らかである。

【図面の簡単な説明】

【0060】

【図 1】 本発明の膜-電極構造体の一構成例を示す説明的断面図。

【図 2】 本発明の膜-電極構造体の他の構成例を示す説明的断面図。

【図 3】 多孔質からなる拡散層の耐圧強度の測定に用いる膜-電極構造体の構成を示す説明的断面図。

【図 4】 多孔質からなる拡散層の耐圧強度の指標として荷重に対する塑性変形量を示すグラフ。

【図 5】 従来の膜-電極構造体の一構成例を示す説明的断面図。

【図 6】 従来の膜-電極構造体の他の構成例を示す説明的断面図。

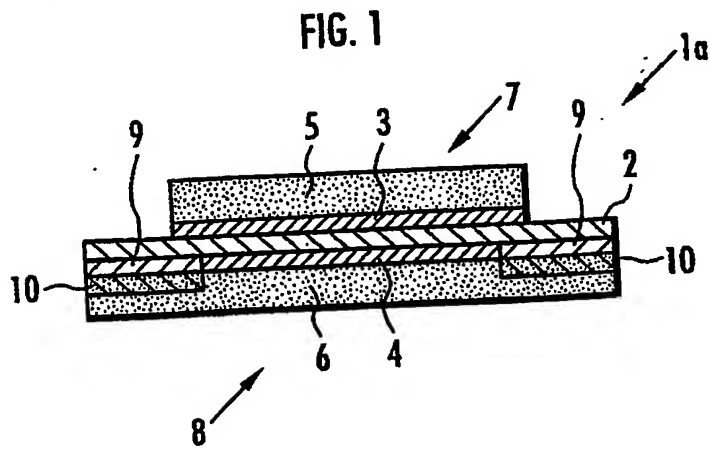
【図 7】 従来の膜-電極構造体のさらに他の構成例を示す説明的断面図。

【符号の説明】

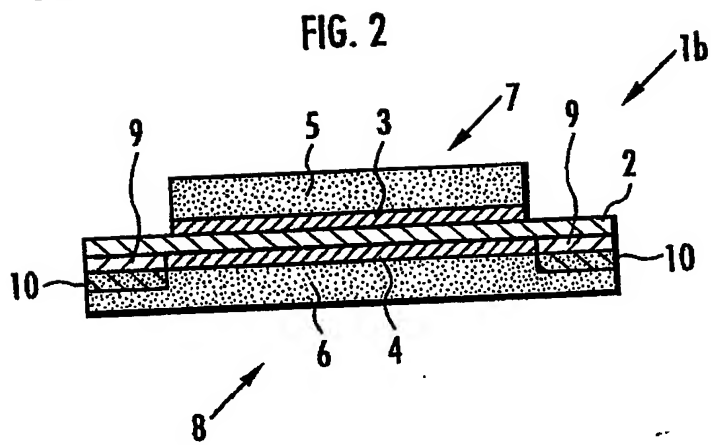
【0061】

1...膜-電極構造体、 2...固体高分子電解質膜、 3, 4...触媒層、 5, 6...多孔質拡散層、 9...接着性支持層、 10...接着剤浸透層。

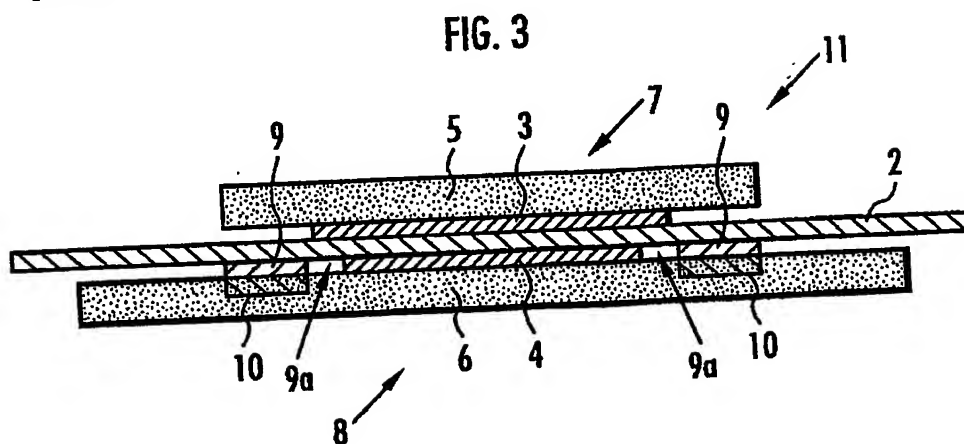
【書類名】 図面
【図 1】



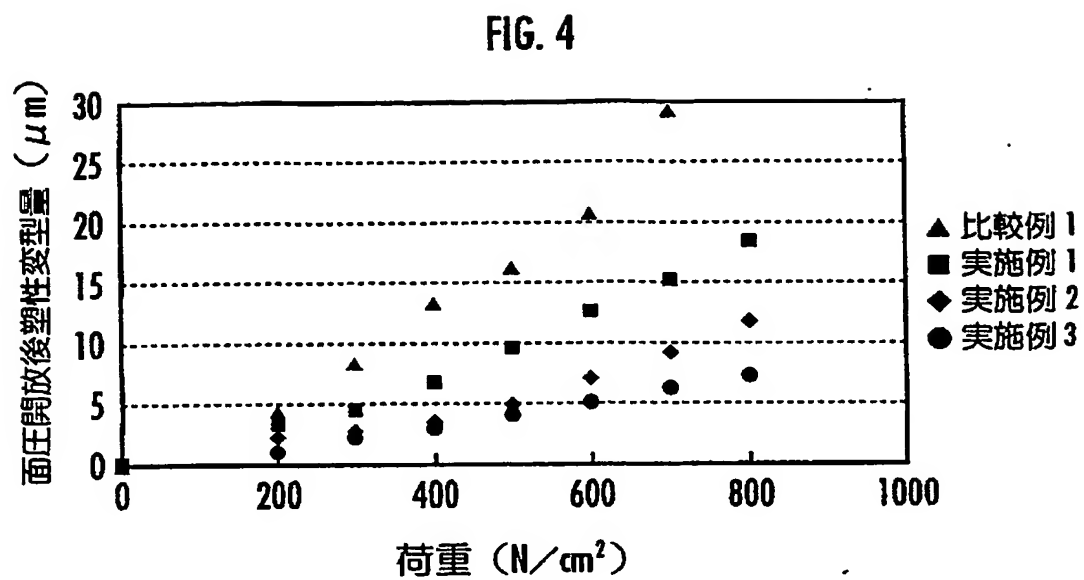
【図 2】



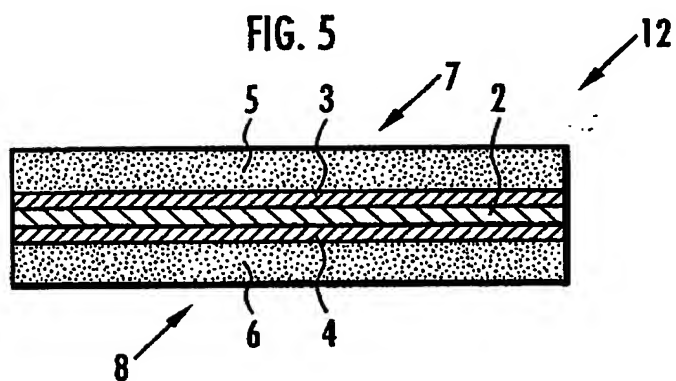
【図 3】



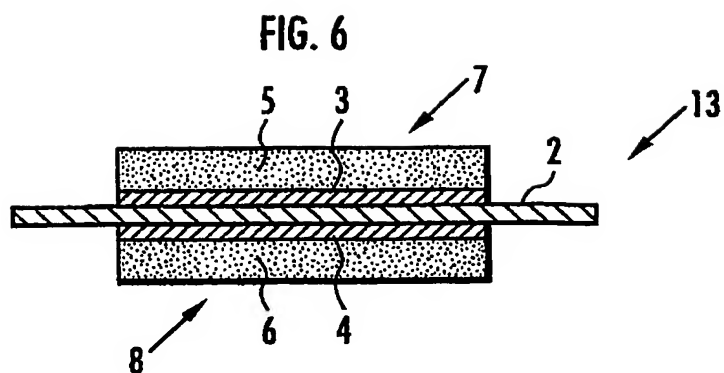
【図 4】



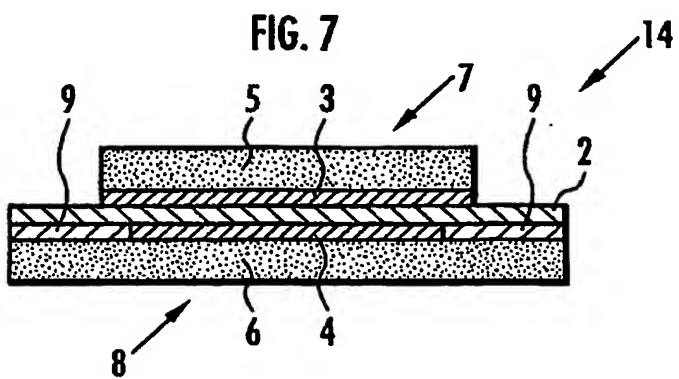
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】多孔質拡散層の塑性変形や損傷を抑制できる膜－電極構造体を提供する。

【解決手段】電極 7, 8 の触媒層 3, 4 により挟持された固体高分子電解質膜 2 を備え、触媒層 3, 4 は固体高分子電解質膜 2 の外周縁よりも内周側に位置し、固体高分子電解質膜 2 の一方の面が、触媒層 4 と接着性支持層 9 とにより被覆されている。触媒層 4 と接着性支持層 9 とを被覆する多孔質拡散層 6 を備える。接着性支持層 9 は多孔質拡散層 6 に浸透して、多孔質拡散層 6 と一体化している。接着性支持層 9 は接着剤からなり、該接着剤は多孔質拡散層 6 の空孔部に対する充填率が 3 0 ～ 1 0 0 % となる範囲で、多孔質拡散層 6 に浸透している。触媒層 3, 4 の外周縁は、固体高分子電解質膜 2 を挟んで、他方の触媒層の外周縁 4, 3 と相異なる部分に位置している。触媒層 3, 4 の外周縁は、固体高分子電解質膜 2 を挟んで、触媒層 4, 3 の外周縁よりも内周側に位置している。

【選択図】 図 1



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-360242
受付番号	50301742173
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成 15 年 10 月 24 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】

【識別番号】

000005326

【住所又は居所】

東京都港区南青山二丁目 1 番 1 号

【氏名又は名称】

本田技研工業株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100077805

【住所又は居所】

東京都渋谷区代々木二丁目 1 番 1 号 新宿マイン
ズタワー 16 階 創成国際特許事務所

【氏名又は名称】

佐藤 辰彦

【選任した代理人】

【識別番号】

100077665

【住所又は居所】

東京都渋谷区代々木 2 丁目 1 番 1 号 新宿マイン
ズタワー 16 階 桐朋国際特許法律事務所

【氏名又は名称】

千葉 剛宏

特願 2003-360242

出願人履歴情報

識別番号

[000005326]

1. 変更年月日

1990年 9月 6日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区南青山二丁目1番1号

氏 名

本田技研工業株式会社